Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf α-Oxyketone und α-Methoxyketone

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Philosophischen Fakultät

der

Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Otto Pauli

aus Düsseldorf

1935

Dissertationsdruckerei und Verlag Konrad Triltsch Würzburg

Als Dissertation angenommen am 1. 11. 1934.

Referent:
Professor Dr. H. Meerwein.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. 11. 1934.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

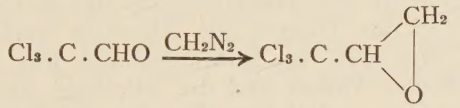
https://archive.org/details/IA41554421_0019

Theoretischer Teil.

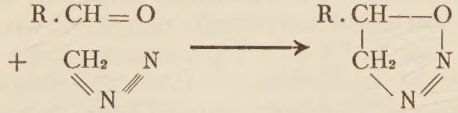
Wie F. Schlotterbeck[1]) im Jahre 1907 fand, reagieren Aldehyde mit Diazomethan unter Bildung von Methylketonen:

$$R.CHO + CH_2N_2 \longrightarrow R.CO.CH_3.$$

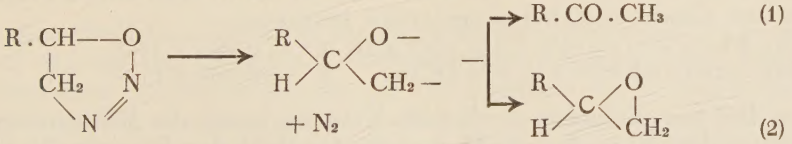
Einige Jahre später konnte F. Arndt[2]) zeigen, daß in einzelnen Fällen z. B. beim Chloral und beim o-Nitrobenzaldehyd neben oder an Stelle der Methylketone die isomeren Aethylenoxyde entstehen:



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufes nahm schon Schlotterbeck[3]) die primäre Bildung von Dihydrofurodiazolen an, deren Auftreten in einzelnen Fällen, so beim Chloral, nachgewiesen werden konnte:

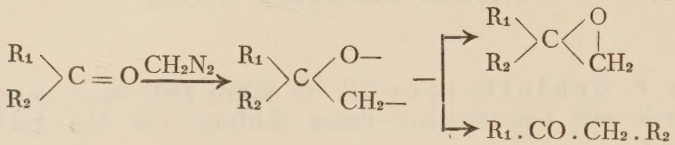


In zweiter Phase zerfallen dann die Dihydrofurodiazole unter Abspaltung von Stickstoff, wobei sich die primär entstehenden Diradikale nach zwei Richtungen hin, entweder zum Methylketon (1), oder zum Aethylenoxyd (2) stabilisieren können:



Nach den Untersuchungen von F. Arndt[4]) scheint die Bildung von Aethylenoxyden vorwiegend bei solchen Aldehyden einzutreten, die sich durch eine große Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe, bedingt durch benachbarte polare Gruppen, auszeichnen.

Einfache, nicht substituierte Monoketone reagieren bei Abwesenheit von Katalysatoren nicht mit Diazomethan. Durch Anwendung geeigneter Katalysatoren läßt sich aber, wie H. Meerwein und Mitarbeiter fanden [5]), auch bei den Ketonen ein gleichartiger Reaktionsverlauf erzielen. Hierbei entstehen, je nach der Natur des Ketons, Aethylenoxyde oder homologe Ketone; in letzterem Falle unter Wanderung einer Alkyl- bzw. Arylgruppe:



Bei Verwendung unsymmetrischer Ketone ist die Möglichkeit zur Bildung isomerer Ketone gegeben, je nachdem, welche der beiden Gruppen der Wanderung unterliegt.

Als Katalysatoren für die Methylierung der Ketone mittels Diazomethan wirken alle diejenigen Stoffe, welche sich durch Nebenvalenz-Betätigung an das Sauerstoffatom der Karbonylgruppe addieren können, so das Wasser, die Alkohole und eine Reihe von Metallsalzen, wie z. B. das Lithiumchlorid. Für präparative Zwecke haben sich das Wasser und die Alkohole am besten bewährt. Es ist anzunehmen, daß diese Katalysatoren, welche sämtlich polaren Charakter besitzen, durch intermolekulare Feldwirkung das elektrische Moment der Karbonylgruppe vergrößern und dadurch deren Additionsfähigkeit erhöhen.

Bei Gegenwart dieser Katalysatoren reagieren die einzelnen Ketone mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, wie dies aus den Untersuchungen von P. Pöhls [6]) hervorgeht. Eine Verzweigung der Kohlenstoffkette in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe und vor allen Dingen eine nachbarständige Phenylgruppe verringern die Reaktionsfähigkeit der Ketone ganz außerordentlich. So zeigt das Acetophenon, $C_6H_5COCH_3$ noch nicht einmal die halbe Reaktionsgeschwindigkeit wie das Phenylaceton $C_6H_5CH_2COCH_3$. Die von P. Pöhls für diese Substanzen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten betragen:

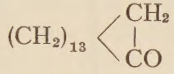
für Phenylaceton $C_6H_5CH_2COCH_3$ $K' = 0{,}0983 \times 10^{-3}$
für Acetophenon $C_6H_5COCH_3$ $K' = 0{,}0409 \times 10^{-3}$

Bei den einfachen cyclischen Ketonen hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maße von der Zahl der Ringglieder ab. Cyclopentanon und Cyclohexanon reagieren sehr energisch mit Diazomethan. Cycloheptanon schon sehr viel langsamer, während das Cyclooctanon kaum mehr mit Diazomethan reagiert.

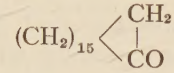
Eine Erklärung für diese Reaktionsträgheit des Cyclooctanons kann nicht gegeben werden. Es war daher von Interesse

festzustellen, ob etwa die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe beim Übergang zu höhergliedrigen Ringketonen wieder ansteigt. Wie die folgenden Versuche zeigen, ist dies in der Tat bis zu einem gewissen Grad der Fall.

Das für diese Versuche verwandte Cyclopentadecanon



und das Cycloheptadecanon oder Dihydrozibeton



verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler.

In der folgenden Tabelle sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Ketone zusammengestellt. Die in dieser Tabelle angegebenen Konstanten für das Cyclopentanon bis zum Cyclooctanon entstammen der Arbeit von P. Pöhls. Bei einer Nachprüfung fand ich die Pöhls'schen Werte innerhalb der Versuchsfehler bestätigt. Die Messungen wurden in absolut-äthylalkoholischer Lösung in der von P. Pöhls angegebenen Versuchsanordnung durchgeführt.

Tabelle I.

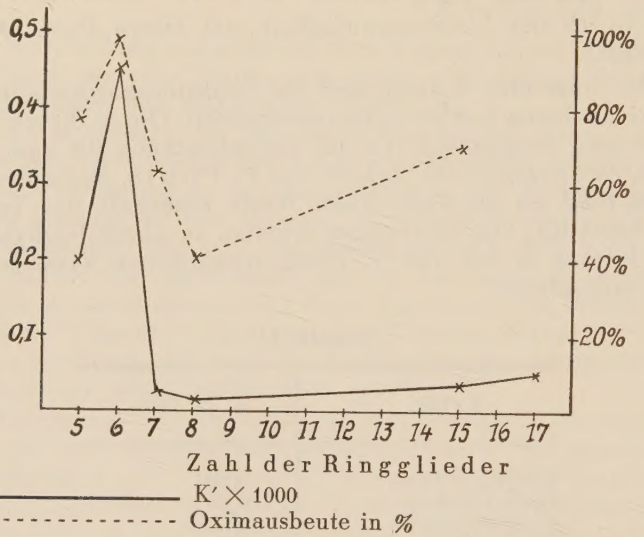
Keton:	K′ × 1000
Cyclopentanon	0,200
Cyclohexanon	0,53 — 0,36
Cycloheptanon	0,0250
Cyclooctanon	0,0125
Cyclopentadecanon	0,0340
Cycloheptadecanon	0,0487

Ein ähnliches Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit, wie es sich aus der umstehenden Tabelle bei der Umsetzung der ringhomologen, cyclischen Ketone mit Diazomethan ergibt, wurde bereits von Ruzicka und Buijs bei der Reaktion dieser Ketone mit Hydroxylamin beobachtet [7]). In der folgenden Tabelle, die ich zum Vergleich anführe, ist die Ausbeute an Oximen in Prozenten angegeben, wie sie nach einer bestimmten Zeit und unter stets gleichen äußeren Bedingungen erhalten wird.

Tabelle II.

Keton:	Oxim in %
Cyclopentanon	77 %
Cyclohexanon	98 %
Cycloheptanon	63 %
Cyclooctanon	40 %
Cyclopentadecanon	70 %

Die Zahlen der beiden Tabellen sind der besseren Übersicht halber in folgender Tafel kurvenmäßig wiedergegeben:



Die cyclischen Ketone verhalten sich also prinzipiell bei beiden Reaktionen gleichartig. Das Cyclopentadecanon übertrifft in beiden Fällen das Cycloheptanon etwas an Reaktionsfähigkeit.

Eine theoretische Erklärung für dieses Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit beim Cyclooctanon läßt sich auf Grund unserer bisherigen Vorstellungen über den räumlichen Bau der cyclischen Ketone nicht geben.

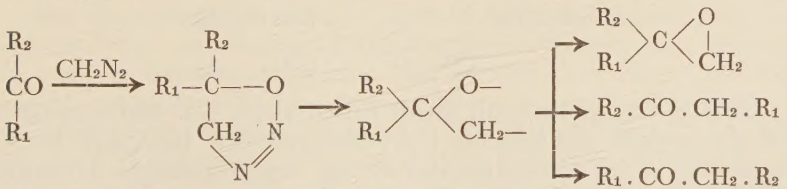
Die Unfähigkeit der Ketone, bei Abwesenheit von Katalysatoren mit Diazomethan zu reagieren, bezieht sich nur auf nichtsubstituierte Monoketone; befindet sich aber in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe eine p o l a r e oder l e i c h t p o l a r i s i e r b a r e Gruppe, wie z. B. eine CO-Gruppe [8]), eine CCl-Gruppe [9]), eine OH-Gruppe [10]) oder eine OCH_3-Gruppe, so reagieren solche Ketone mit gleicher Leichtigkeit mit Diazomethan wie die Alde-

hyde. Die Wirkung dieser polaren Gruppen ist grundsätzlich die gleiche, wie diejenige der oben erwähnten polaren Katalysatoren, nur daß es sich in diesen Fällen nicht um eine intermolekulare, sondern um eine intramolekulare Polarisation der Carbonylgruppe durch die benachbarten polaren Gruppen handelt.

So konnten Biltz und Paetzold [11]) und G. Heller [12]) eine Reihe von α-Diketonen, z. B. das Benzil und das Isatin, ferner F. Arndt, Eistert und Ender [13]) verschiedene α-halogenierte Ketone mit Diazomethan umsetzen. Die entstehenden Produkte sind teils Aethylenoxyde, teils homologe Ketone. Wie G. Hinz beobachtete, reagieren auch α-Oxyketone, wie das Benzoylcarbinol $C_6H_5COCH_2OH$ und das Acetylcarbinol CH_3COCH_2OH, mit Diazomethan. Die Reaktion wurde jedoch von G. Hinz nicht weiter verfolgt, nur daß er feststellte, daß eine nennenswerte Methylierung der Hydroxylgruppe in diesen Fällen nicht eintritt.

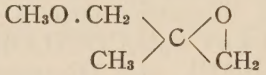
Ich habe diese Reaktion näher untersucht und eine Reihe von α-Oxyketonen und α-Methoxyketonen und zwar:
das Methoxyaceton, $CH_3O.CH_2.CO.CH_3$,
das Methoxymethyl-äthylketon, $CH_3O.CH_2.CO.CH_2.CH_3$,
das Benzoylcarbinol, $C_6H_5.CO.CH_2.OH$,
den Benzoylcarbinolmethyläther, $C_6H_5.CO.CH_2.OCH_3$,
und das Phenacetylcarbinol, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.OH$,
der Einwirkung von Diazomethan unterworfen.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf unsymmetrische Ketone, und um solche handelt es sich in den vorliegenden Fällen, können, wie schon weiter oben ausgeführt, a priori drei verschiedene Reaktionsprodukte entstehen, das Aethylenoxyd oder zwei isomere Ketone, je nachdem, welcher der beiden mit dem Keton-Carbonyl verbundenen Gruppen der Wanderung unterliegt. Das folgende Schema erläutert diese drei Möglichkeiten:

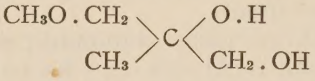


Die entstehenden Ketone können selbstverständlich ihrerseits in gleicher Weise mit Diazomethan weiter reagieren, so daß unter Umständen ein buntes Gemisch verschiedenartiger Reaktionsprodukte entstehen kann. Dies wird namentlich dann eintreten, wenn das entstehende Keton reaktionsfähiger ist als das Ausgangsketon. — Ich beschreibe nachstehend die bei den einzelnen α-Oxy- und α-Methoxyketonen erzielten Ergebnisse.

Das Methoxyaceton, $CH_3O.CH_2.CO.CH_3$ reagiert ziemlich langsam mit Diazomethan. Das Fortschreiten und das Ende der Reaktion kann man an dem allmählichen Nachlassen und fast völligen Verschwinden der Reduktionsfähigkeit von Fehling'scher Lösung erkennen. Bei der Reaktion entstehen im wesentlichen zwei Substanzen, die sich durch ihren verschiedenen Siedepunkt leicht voneinander trennen lassen. Der niedrig siedende Anteil enthält neben wenig unverändertem Ausgangsmaterial das as.-Methyl-methoxymethyl-äthylenoxyd von folgender Formel:

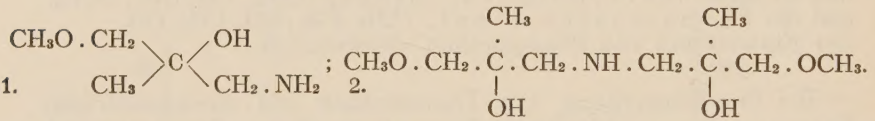


Es läßt sich durch Hydrolyse mit verdünnten Säuren glatt in das as.-Methyl-methoxymethyl-äthylenglykol



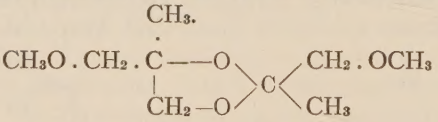
überführen.

Mit Ammoniak erhält man ein Gemisch von primärem (1) und sekundärem (2) Aminoalkohol:

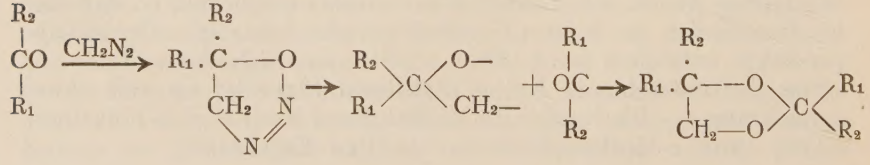


Höhere, homologe Ketone, deren Bildung hätte erwartet werden können, ließen sich nicht nachweisen.

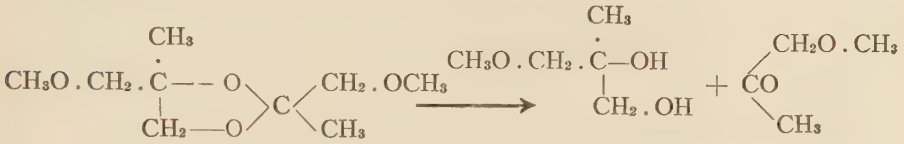
Die bei der Methylierung entstehende höhersiedende Substanz erwies sich als cyclisches Keton-Acetal von folgender Formel:



Seine Entstehung kann durch Einwirkung von Methoxyaceton auf das primär entstehende Dihydrofurodiazol, bzw. auf das aus demselben durch Stickstoffabspaltung hervorgehende Diradikal erklärt werden:

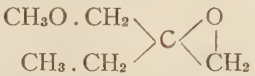


Ähnliche Verbindungen sind bisher bei der Einwirkung von Diazomethan auf Ketone und Aldehyde nicht aufgefunden worden. Die Richtigkeit der angegebenen Formulierung ergibt sich aus der Leichtigkeit, mit der die Verbindung, welche sich Alkalien gegenüber als sehr beständig erweist, durch Säuren in Methoxyaceton und das as.-Methyl-methoxymethyl-äthylenglykol gespalten wird:

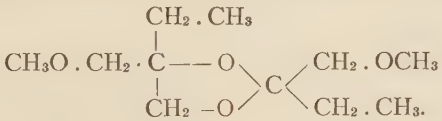


Bei der Methylierung des Methoxyacetons wurde das as.-Methyl-methoxymethyl-äthylenoxyd in etwa 50% und das Ketonacetal in etwa 25% Ausbeute erhalten.

Die Einwirkung von Diazomethan auf das Methoxymethyl-äthyl-keton, $CH_3O.CH_2.CO.CH_2.CH_3$, verläuft ganz analog. Auch hier entstehen keine homologen Ketone, vielmehr erhält man als alleinige Reaktionsprodukte das as.-Methoxymethyl-äthyl-äthylenoxyd



in etwa 50% Ausbeute, und das cyclische Ketonacetal



in etwa 15% Ausbeute.

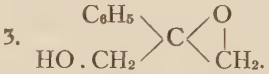
Die Entstehung cyclischer Acetale bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde und Ketone ist bisher nicht beobachtet worden. Berücksichtigt man, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf Acetaldehyd [14]) und Chloral neben den Ketonen bzw. Aethylenoxyden Hydracetylaceton, $CH_3CH(OH)CH_2COCH_3$ bzw. dessen Chlorsubstitutionsprodukt $Cl_3CCH(OH)CH_2COCCl_3$ erhalten wurden, so erkennt man die Mannigfaltigkeit der Umsetzungsprodukte von Diazomethan mit Aldehyden und Ketonen.

Bei der Methylierung des Benzoylcarbinols, $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ beobachtet man zunächst nur eine recht träge Reaktion, deren Geschwindigkeit sich jedoch im weiteren Verlauf in ganz überraschender Weise steigert, was darauf hindeutet, daß bei der Reaktion ein neues, weit reaktionsfähigeres

Keton als das Benzoylcarbinol entsteht. Dasselbe kann nur das Phenacetylcarbinol $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . OH$ sein, da in dem a priori gleichfalls möglichen β-Benzoyläthylalkohol, $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . OH$ ebenso wie im Benzoylcarbinol selbst die CO-Gruppe infolge der Nachbarschaft der Phenylgruppe nur eine geringe Reaktionsfähigkeit gegenüber Diazomethan besitzen kann. Im Verlaufe der Reaktion verschwindet allmählich das Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Benzoylcarbinol können, unter der Voraussetzung, daß nur eine CH_2-Gruppe aufgenommen wird, folgende drei Produkte entstehen:

1. $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . OH$; 2. $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . OH$;

3. 

Die Entstehung der Verbindungen 2 und 3 kann aber das starke Anwachsen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht erklären; dies ist, wie schon oben auseinandergesetzt, nur unter der Annahme der primären Bildung des Phenacetylcarbinols $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . OH$ erklärlich.

Da das Reaktionsprodukt Fehling'sche Lösung nicht mehr reduziert, was beim Phenacetylcarbinol ebenso wie beim Benzoylcarbinol der Fall ist, so muß man annehmen, daß diese Verbindung noch weiter mit Diazomethan reagiert hat. In der Tat ergibt die Analyse des Methylierungsproduktes, daß zwei CH_2-Gruppen vom Benzoylcarbinol aufgenommen wurden. Das Reaktionsprodukt zeigt keinerlei Ketonreaktionen mehr, es kann daher nur das aus dem Phenacetylcarbinol durch weitere Methylierung entstandene as.-Benzyl-oxymethyl-äthylenoxyd sein:

Damit stimmen sämtliche Reaktionen der erhaltenen Verbindung überein. Bei der Hydrolyse wurde der dreiwertige Alkohol von folgender Formel erhalten:

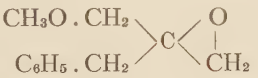
Auch die Molekular-Refraktion spricht für das Vorliegen des Äthylenoxyds:

	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber. für $C_6H_5 . CH_2—C\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle{}_{CH_2 . OH}$	45,80	1,09
Mol. Refrakt. gef.	45,75	0,95
E M	+ 0,05	+ 0,14
E Σ	+ 0,03	+ 8,5 %

Der Reaktionsverlauf konnte schließlich dadurch weiter bestätigt werden, daß die Einwirkung von Diazomethan auf das Phenacetylcarbinol zu dem gleichen Aethylenoxyd führte, und zwar zeigt das Phenacetylcarbinol gleich von vorneherein eine überraschend große Reaktionsfähigkeit gegenüber Diazomethan.

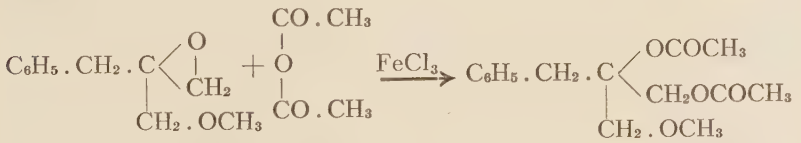
Ein ähnliches Verhalten wie das Benzoylcarbinol zeigt auch der Benzoylcarbinolmethyläther, $C_6H_5CO . CH_2 . OCH_3$ gegenüber Diazomethan. Auch hier beobachtet man im Verlauf der Methylierung eine beträchtliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Als einziges Reaktionsprodukt wurde das as.-Benzyl-methoxymethyl-äthylenoxyd:

$$\begin{matrix} CH_3O . CH_2 \\ C_6H_5 . CH_2 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} O \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$



erhalten, dessen Konstitution durch die Überführung in die Diacetyl-Verbindung nach F. Arndt[15]) bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid, sowie durch die Molekular-Refraktion erwiesen wurde

$$C_6H_5 . CH_2 . C\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle{}_{CH_2 . OCH_3} + \begin{matrix} CO . CH_3 \\ | \\ O \\ | \\ CO . CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5 . CH_2 . C\langle{}^{OCOCH_3}_{CH_2OCOCH_3}\rangle{}_{CH_2 . OCH_3}$$

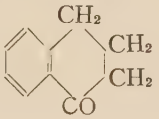


Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich also, daß die α-Oxyketone und ihre Methyläther bei der Einwirkung von Diazomethan nicht wie dies G. Hinz vermutet hatte, die homologen Ketone liefern, sondern ausschließlich die entsprechenden Aethylenoxyde. Eine Ausnahme bildet nur das reaktionsträge Benzoylcarbinol und dessen Methyläther, die primär in das Phenacetylcarbinol bzw. dessen Methyläther übergehen. Es scheint danach, daß die Ansicht von F. Arndt[16]) zu Recht besteht, daß ebenso wie bei den Aldehyden auch bei den Ketonen die Verbindungen mit stark reaktionsfähiger Carbonylgruppe vorwiegend Aethylen-

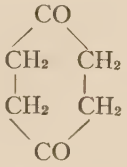
oxyde liefern, während bei Verbindungen mit reaktionsträger Carbonylgruppe hauptsächlich die homologen Ketone entstehen.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Cyclopentanon und Cyclohexanon in Gegenwart von Wasser bzw. Alkohol, erhielt P. Pöhls in recht glatter Reaktion neben den entsprechenden Aethylenoxyden unter Ringerweiterung das Cycloheptanon und das Cyclooctanon. Die Reaktion wurde gleichzeitig mit ähnlichem Ergebnis von Mosettig und Burger untersucht [17]).

Im Anschluß an diese Versuche habe ich das α-Tetralon:



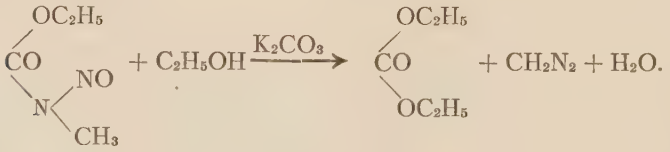
und das p-Diketohexamethylen:



der Einwirkung von Diazomethan unterworfen.

Die Reaktion verläuft, um es gleich vorweg zu nehmen, bei weitem nicht so glatt und eindeutig, wie bei den einfachen cyclischen Ketonen.

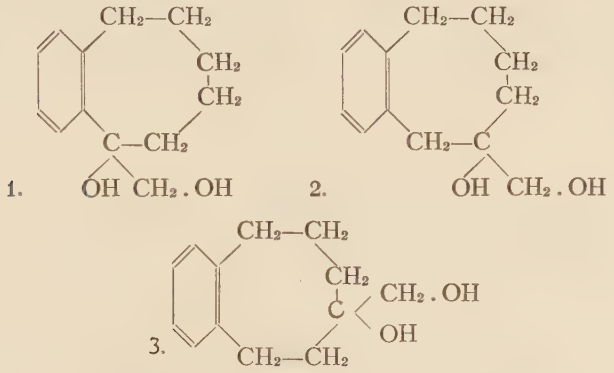
Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Versuchen verwandte ich im vorliegenden Fall nascierendes Diazomethan, nach einem von H. Meerwein und W. Burneleit aufgefundenen Verfahren [18]). Dieselben fanden, daß das Nitrosomethylurethan in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat als Katalysator glatt in Kohlensäureäthylester und Diazomethan gespalten wird.



Das bei der Reaktion auftretende Wasser wird durch das im Überschuß angewandte wasserfreie Kaliumcarbonat gebunden. Das Verfahren hat gegenüber früheren Verfahren [19]), bei denen die Spaltung des Nitrosomethylurethans mit Alkalihydroxyd oder Ammoniak bewirkt wurde, den Vorteil, daß die Lösung während der ganzen Reaktionsdauer völlig neutral bleibt.

Es scheint, daß das so in nascierendem Zustand entwickelte Diazomethan sich durch eine besonders große Reaktionsfähigkeit auszeichnet.

Unter diesen Bedingungen verbraucht das α-Tetralon, das, wie bereits Mosettig und Burger[20]) feststellten, in ätherischer Lösung überhaupt nicht mit Diazomethan reagiert, glatt 3 Moleküle Diazomethan. Das erhaltene Reaktionsprodukt besteht aus einem Gemisch verschiedener Ketone und Aethylenoxyde, die durch Behandlung mit 10%iger Schwefelsäure, wobei die Aethylenoxyde zu den entsprechenden Glykolen hydrolysiert werden, getrennt werden konnten. Das erhaltene Glykol besitzt die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_2$, was einem Aethylenoxyd entspricht, das aus dem α-Tetralon durch Aufnahme von drei CH_2-Gruppen hervorgegangen ist. Da das Glykol nicht kristallisierte, ist es wahrscheinlich, daß ein Gemisch der drei möglichen Glykole vorliegt:



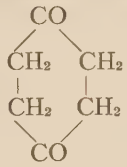
Von diesen ist die Formel 1 unwahrscheinlich, da das α-Tetralon ebenso wie das Acetophenon und das Benzoylcarbinol eine reaktionsträge CO-Gruppe besitzt und daher nach den obigen Ausführungen wahrscheinlich kein Aethylenoxyd liefert. Eine Trennung der Glykole, sowie die Darstellung kristallisierter Derivate gelang nicht.

Beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure läßt sich das Glykolgemisch unter Wasserabspaltung in einen Aldehyd bzw. ein Aldehydgemisch von der erwarteten Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O$ überführen, von dem jedoch gleichfalls keine einheitlichen kristallisierten Derivate zu erhalten waren.

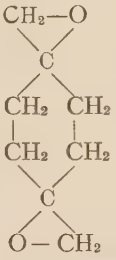
Aus dem bei der Hydrolyse unangegriffen bleibenden Ketongemisch ließ sich außer unverändertem Ausgangsmaterial eine reine Verbindung nicht isolieren.

Der komplizierte Reaktionsverlauf, der sich aus diesen Feststellungen ergibt, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die ringhomologen Ketone, in denen die Carbonylgruppe durch Einfügung einer oder mehrerer CH_2-Gruppen von dem benachbarten Benzolkern getrennt ist, eine weit größere Reaktionsfähigkeit besitzen als das α-Tetralon; die Reaktion schreitet also schon weiter, ehe das α-Tetralon verbraucht ist. Ein ähnlicher, wenig glatter Reaktionsverlauf wurde auch beim Acetophenon beobachtet.

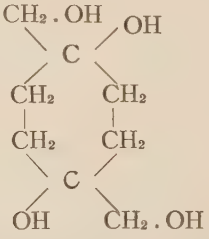
Das p-Diketohexamethylen



wurde gleichfalls in der oben angegebenen Weise mit nascierendem Diazomethan behandelt. Hierbei werden mit erheblicher Reaktionsgeschwindigkeit drei Moleküle Diazomethan verbraucht. Als einziges Reaktionsprodukt ließ sich das kristallisierte Diäthylenoxyd



isolieren. Dasselbe wird durch verdünnte Säuren leicht zu dem gleichfalls kristallisierten Diglykol



hydrolisiert. Höhere ringhomologe Ketone oder ringhomologe Aethylenoxyde ließen sich nicht in einwandfreier Weise nachweisen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Diazomethans.

Das zu den Reaktionen benötigte Diazomethan wurde, wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, aus Nitrosomethylurethan und einer 6%igen Auflösung von Natrium in Glykol dargestellt [1]). Das sich entwickelnde Diazomethan wurde durch einen Stickstoffstrom in eine mit Eis gekühlte Waschflasche, die die zu methylierende Substanz enthielt, übergetrieben. — Die angegebenen Diazomethan-Mengen gelten unter der Voraussetzung, daß aus 5 ccm Nitrosomethylurethan und 10 ccm der Glykol-Lösung 1 g Diazomethan entsteht. Diese Ausbeute wird jedoch nicht immer erreicht, so daß die angegebenen Diazomethanmengen meist etwas zu hoch sein dürften.

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des Cyclopentadecanons und des Cycloheptadecanons mit Diazomethan in alkoholischer Lösung.

Die Messungen wurden in der von J. H. Walton [2]) und von W. Fränkel [3]) angegebenen Apparatur nach der von P. Pöhls [4]) ausgearbeiteten Methodik durchgeführt.

Der als Lösungsmittel verwandte Alkohol war sorgfältig über Calciumoxyd, dann über Calciummetall entwässert und anschließend über Sulfanilsäure destilliert. Er zeigte mit Diazomethan nur noch anfänglich eine minimale Stickstoffentwicklung.

Entsprechend den Angaben von P. Pöhls war die Einrichtung getroffen, den Endwert der recht langsam verlaufenden Reaktion durch Zugabe von Benzoesäure zu ermitteln, ohne das Reaktionsgefäß öffnen zu müssen. Der Gehalt der alkoholischen Diazomethan-Lösung wurde durch Titration mit Benzoesäure bestimmt und hieraus die benötigte Einwage an Keton errechnet. Da Diazomethan und Keton in gleichen molaren Mengen zur Reaktion gebracht wurden, wurde die Reaktionskonstante K′ nach der Gleichung für bimolekularen Reaktionsverlauf berechnet:

$$K' = \frac{1}{a \cdot t} \cdot \left(\frac{a}{a-x} - 1\right)$$

Das Cyclopentadecanon, $(CH_2)_{13}\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix}$

wurde nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin (60—70°) in derben Kristallen vom Schmp. 63—64° erhalten.

0,403 g Cyclopentadecanon, 0,0757 g Diazomethan, Endwert a = 44,9 ccm N_2 (0°, 760 mm).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff (t = 15,5°, 739 mm)	a—x (0°, 760 mm)	K′ × 1000
6	0,4	44,5	—
16	1,4	43,6	—
25	1,9	43,2	0,0345
34	2,3	42,8	0,0316
41	2,9	42,2	0,0387
50	3,4	41,8	0,0324
60	4,0	41,2	0,0327
76	5,0	40,3	0,0332
85	5,6	39,4	0,0362
108	6,8	38,6	0,0337
121	7,5	38,0	0,0336
130	8,0	37,5	0,0334
200	11,3	34,5	0,0339
210	11,8	34,0	0,0338
		Mittelwert K′ × 1000 =	0,0340

Das Cycloheptadecanon, $(CH_2)_{15}\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix}$

zeigte nach zweimaligem Umkristallisieren den Schmp. 64°.

0,279 g Cycloheptadecanon, 0,0466 g Diazomethan; Endwert a = 32,2 ccm N_2 (0°, 760 mm).

Zeit in Min.	ccm Stickstoff (t = 16,5°, 740 mm)	a—x (0°, 760 mm)	K′ × 1000
15	0,9	31,4	—
19	1,2	31,1	—
30	1,8	30,6	—
70	3,55	28,95	0,0493
91	4,4	28,2	0,0485
108	5,1	27,5	0,0482
120	5,6	27,1	0,0484
129	5,9	26,8	0,0485
182	7,8	25,0	0,0490
249	9,9	23,1	0,0488
		Mittelwert K′ × 1000 =	0,0488

Einwirkung von Diazomethan auf Methoxyaceton,

$CH_3O . CH_2 . CO . CH_3$.

Das Methoxyaceton wurde nach M a r u y a m a [5]) aus Methoxyacetonitril und Methylmagnesiumbromid dargestellt. Siedep.: 113—114,5°; es ist durch sein in hellgelben Blättchen kristallisierendes p-Nitrophenylhydrazon (Schmp. 110°) charakterisiert.

In 17,5 g Methoxyaceton wurden im Laufe mehrerer Tage 12 g Diazomethan eingeleitet (theoretisch erforderliche Menge für 1 CH_2 : 8,3 g Diazomethan). 1 g Diazomethan wird anfangs etwa in 1 Tage verbraucht. Nachdem 10 g Diazomethan eingeleitet waren, wurde die Reaktion wesentlich langsamer.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I.	Siedep.	85—114°	1,0 g.
Fraktion II.	Siedep.	114,5—125°	11,85 g.
Fraktion III.	Siedep.$_{11}$	100—118°	3,5 g.

Die Fraktion I und II, welche die entstandenen homologen Ketone bzw. Aethylenoxyde enthalten mußten, bilden ein farbloses, intensiv riechendes Öl. Sie zeigten nur eine minimale Reduktion von Fehling'scher Lösung; auch mit p-Nitrophenylhydrazin wurde nur eine geringe Fällung erhalten, so daß das Reaktionsgemisch hauptsächlich Aethylenoxyde enthalten muß.

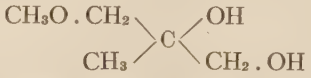
Zur Trennung der Ketone und Aethylenoxyde wurden die vereinigten Fraktionen I und II mit 40 ccm 0,1%iger Schwefelsäure versetzt, um hierdurch die Aethylenoxyde in die nicht flüchtigen Glykole überzuführen. Durch Kühlung wurde dafür Sorge getragen, daß die Temperatur nicht über Handwärme anstieg. Nach einigen Stunden wurde die Schwefelsäurekonzentration auf 0,5% erhöht. Die Substanz war jetzt ganz in Lösung gegangen. Nach 24stündigem Stehen wurde mit Barytwasser eben alkalisch gemacht und vom Bariumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde so weit wie möglich eingeengt. Das Destillat enthielt dann die bei der Methylierung entstandenen flüchtigen Ketone, die durch Sättigung der Lösung mit Pottasche abgeschieden wurden. Das hellgelbe Öl wurde abgetrennt, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und destilliert. Siedep. 108—120°, 1 g.

Das aus Alkohol in hellgelben Blättchen kristallisierende p-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 108—110° und erwies sich als identisch mit dem p-Nitrophenylhydrazon des Methoxyacetons.

Das Keton vom Siedep. 108—120° ist also unverändertes Methoxyaceton; andere, homologe Ketone ließen sich nicht nachweisen.

Das nach dem Abdestillieren des Wassers zurückbleibende hellgelbe Öl ergab bei der Vakuumdestillation nach einem geringfügigen Vorlauf (0,8 g) 9,5 g eines wasserhellen, viskosen Öles vom Siedep.$_{12-13}$ 93—95°.

Die Verbindung ist in Wasser löslich und ziemlich hygroskopisch. Sie erwies sich als das as.-Methoxymethyl-methyl-äthylenglykol von folgender Formel:



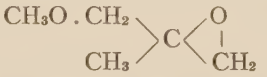
0,02869 g Subst.; 0,05240 g CO_2; 0,02460 g H_2O.

$C_5H_{12}O_3$ Ber.: C: 50,0%; H: 10,0%.
Gef.: C: 49,8%; H: 9,6%.

p-Nitrobenzoat des Glykols.

0,4 g des Glykols wurden mit einer Auflösung von 1,8 p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin in der Kälte vermischt. Nach 24stündigem Stehen wurde in verdünnte Schwefelsäure gegossen. Der entstehende Niederschlag wurde zur Entfernung der p-Nitrobenzoesäure 3 mal sorgfältig mit Bikarbonat-Lösung verrieben, mit Wasser gewaschen und 2 mal aus Trichloräthylen umkristallisiert. Fast farblose feine Nadeln vom Schmp. 182—183°.

Aus einer zweiten Methoxyaceton-Methylierung wurde durch sorgfältige Destillation mit Hilfe einer Widmer-Spirale eine Fraktion vom Siedep. 115—117 erhalten, die nur noch spurenweise Fehling'sche Lösung reduzierte, also fast reines as.-Methyl-methoxymethyl-äthylenoxyd



darstellte. Eine völlige Trennung des Aethylenoxyds von unangegriffenem Methoxyaceton ist wegen der nahe zusammenliegenden Siedepunkte nicht möglich.

Einwirkung von Ammoniak auf das Aethylenoxyd.

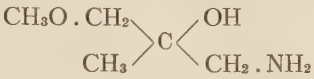
8,0 g des Aethylenoxyds vom Siedep. 115—117° wurden unter guter Kühlung in 30 ccm 25%ig. Ammoniak gegossen. Nach 10 Stunden wurde das Ammoniak und das Wasser abdestilliert und der viskose Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Fraktion I. Siedep.$_{100}$ 126—130°, 4,1 g farbloses, viskoses Öl von intensivem Amingeruch.

Fraktion II. Siedep.$_{11}$ 149—152,5°, 2,4 g farbloses, sehr viskoses Öl, von weniger starkem Geruch.

Analyse der I. Fraktion:
0,03510 g Subst.; 0,06480 g CO_2; 0,03415 g H_2O.
$C_5H_{13}O_2N$ Ber.: C: 50,40%; H: 10,9%.
Gef.: C: 10,35%; H: 10,9%.

Die Fraktion I stellt also den primären Amino-Alkohol

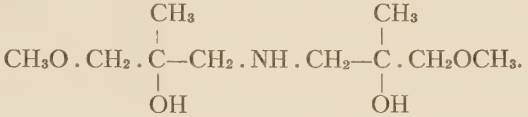


dar. Hierbei ist auf Grund früherer Feststellungen angenommen, daß sich die Aminogruppe an das wasserstoffreichste Kohlenstoffatom anlagert [6]).

Analyse der II. Fraktion:

0,03700 g Subst.; 0,07350 g CO_2; 0,03340 g H_2O.
$C_{10}H_{23}O_4N$ Ber.: C: 54,2%; H: 10,4%.
Gef.: C: 54,2%; H: 10,1%.

Die Fraktion II ist hiernach der entsprechende sekundäre Amino-Alkohol von folgender Formel:



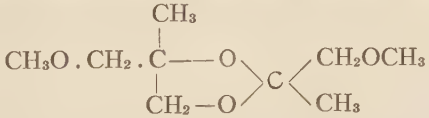
Die bei der Destillation des Methylierungsproduktes erhaltene höher siedende Fraktion III vom Siedep.$_{11}$ 113—118° lieferte bei der nochmaligen Destillation ein farbloses, viskoses Öl vom Siedep.$_{12-13}$ 110—112°. Die Verbindung ist wenig löslich in Wasser und besitzt einen nur schwachen Geruch. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert.

0,03425; 0,03240; 0,02200 g Subst.; 0,07133; 0,06700; 0,04578 g CO_2; 0,02890; 0,02865; 0,01818 g H_2O.

Methoxyl-Bestimmung nach Vieböck:

0,03395 g Subst.; 21,2 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_9H_{18}O_4$ Ber.: C: 56,8%; H: 9,5%; OCH_3: 32,6%.
Gef.: C: 56,8%, 56,4, 56,8%; H: 9,4, 9,9, 9,3%. OCH_3: 32,3%.

Die Verbindung ist also durch Vereinigung von 2 Molekülen Methoxyaceton mit einer CH_2-Gruppe entstanden. Sie stellt das cyclische Ketonacetal von folgender Formel dar:



Gegen Alkalien ist das Acetal recht beständig, doch wird es durch Säuren leicht in Methoxyaceton und das oben beschriebene as.-Methoxymethyl-methyl-äthylenglykol gespalten. Durch diese Spaltung wird die angegebene Konstitution bewiesen.

4,1 g Sbst. wurden mit 40 ccm 1%ig. Schwefelsäure geschüttelt, wobei die Substanz nach kurzer Zeit vollständig in Lösung ging.

Nach 8 Stunden wurde mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht und vom Bariumsulfat abfiltriert. Das Wasser wurde abdestilliert und das Destillat mit Pottasche gesättigt. Das sich abscheidende Öl wurde nach dem Trocknen mit geglühtem Kaliumcarbonat destilliert: erhalten 0,5 g Methoxyaceton v. Siedep. 110 bis 122°.

Zur Identifizierung wurde das p-Nitrophenylhydrazon dargestellt. — 0,3 g des Ketons, gelöst in Eisessig, wurden mit einer Auflösung von 0,6 g p-Nitrophenylhydrazon in 40%ig. Essigsäure versetzt. Nach 10 Stunden wurde mit Wasser ausgespritzt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. — Gelbe Blättchen vom Schmp. 108—109° Mischschmelzp. mit Methoxyaceton-p-Nitrophenylhydrazon ohne Depression.

Das nach dem Abdestillieren des Wassers zurückbleibende Öl lieferte bei der Vakuum-Destillation 1,8 g as.-Methoxymethyl-methyl-äthylenglykol vom $Sdp._{12}$ 95—102°. Zur Identifizierung wurde in der oben angegebenen Weise das p-Nitrobenzoat hergestellt. Schmp. 182°. Mischschmp. ohne Depression.

Methylierung des Methoxymethyl-äthyl-ketons,

$$CH_3O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Das Methoxymethyl-äthyl-keton wurde nach den Angaben von Maruyama[7]) aus Methoxyacetonitril und Aethylmagnesiumbromid hergestellt. Es stellt eine angenehm blumig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 130—132° dar.

In 15 g Methoxymethyl-äthyl-keton wurden im Laufe einer Woche 9 g Diazomethan eingeleitet. (Berechn. für $1CH_2$: 6,1 g Diazomethan.)

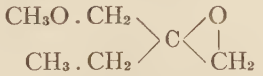
Die Reaktion verläuft langsamer als beim Methoxyaceton; auch das Reduktionsvermögen von Fehling'scher Lösung verschwindet nicht so vollständig wie dort, selbst wenn das Reaktionsgemisch einige Tage mit einem Überschuß von Diazomethan stehen bleibt. — Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I.	Siedep.	70—130°	0,95 g.
Fraktion II.	Siedep.	130—145°	11,6 g
Fraktion III.	$Siedep._{14}$	118—135°	1,5 g.

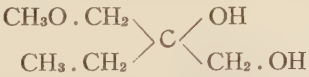
Die Fraktionen I und II sind farblose, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die beide noch Fehling'sche Lösung reduzieren. Die Fraktion III ist ein farbloses, viskoses, wasserunlösliches Öl von wenig ausgeprägtem Geruch; Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Die Fraktionen I und II müssen die im Verlauf der Methylierung entstandenen Aethylenoxyde und Ketone enthalten. Zur Trennung derselben wurden die vereinigten Fraktionen I und II mit 40 ccm 0,5%ig. Schwefelsäure hydrolysiert. Durch Kühlung wurde die Temperatur auf ca. 30° gehalten. Nach einigen Stunden wurde die Schwefelsäurekonzentration auf 1,5% erhöht und die Mischung anschließend 15 Stunden geschüttelt. Hiernach war fast die ganze Substanz in Lösung gegangen. Nach dem Verdünnen wurde mit Barytwasser eben alkalisch gemacht und vom Bariumsulfat abfiltriert. Der Niederschlag wurde 2 mal mit heißem Methylalkohol ausgezogen, und die beiden Filtrate eingeengt. Das Destillat mußte dann die wasserdampf-flüchtigen Ketone enthalten; es wurde mit Pottasche gesättigt und das sich abscheidende Öl nach dem Trocknen über wasserfreiem Kaliumcarbonat mit Hilfe einer Widmer-Spirale destilliert. Außer Methylalkohol wurde nur eine Fraktion vom Siedep. 129—134°, 1,0 g erhalten. Durch den Siedepunkt und den charakteristischen Geruch erwies sich diese Substanz als Methoxymethyl-äthyl-keton. Homologe Ketone waren also bei der Methylierung nicht entstanden.

Der nach dem Abdestillieren des Wassers und der Ketone verbleibende Rückstand ist das aus dem as.-Methoxymethyl-äthyl-äthylenoxyd



hervorgegangene as.-Methoxymethyl-äthyl-äthylenglykol von folgender Formel:



Durch Vakuumdestillation wurde nach einem kleinen Vorlauf (1,3 g) 6,7 g eines farblosen, viskosen Öles vom Siedep. $_{13-14}$ 106 bis 107,5° erhalten.

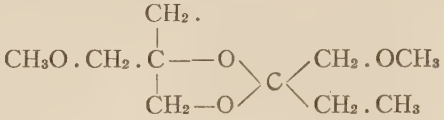
Nach nochmaliger Destillation siedete die nunmehr reine Substanz bei 104—105,5° unter 13 mm Druck. Die Verbindung ist ein wasserhelles, viskoses, in Wasser leicht lösliches Öl, ohne ausgeprägten Geruch.

0,05057 g Subst.; 0,09945 g CO_3; 0,04665 g H_2O.

$C_6H_{14}O_3$ Ber.: C: 53,8%; H: 10,4%.
Gef.: C: 53,6%; H: 10,3%.

Die bei der Destillation des Methylierungsproduktes erhaltene hochsiedende Fraktion III vom Sdp.$_{14}$ 118—135° wurde noch einmal im Vakuum fraktioniert und ergab ein farbloses, einheitlich siedendes Öl vom Sdp.$_{14}$ 126—130°. Die Verbindung löst sich

nur schwer in Wasser und reduziert nicht Fehling'sche Lösung. Eigenschaften und Analyse zeigen, daß hier das cyclische Ketonacetal von folgender Formel:



vorliegt.

0,03717 g Subst.; 0,08200 g CO_2, 0,03300 g H O.
OCH_3-Best. (Vieböck): 0,04620 g Subst.; 24,95 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_{11}H_{22}O_4$ Ber.: C: 60,6%; H: 10,1%; OCH_3: 28,4%.
Gef.: C: 60,2%; H: 9,9%; OCH_3: 28,0%.

Einwirkung von Diazomethan auf Benzoylcarbinol,

$C_6H_5 . CO . CH_2 . OH.$

Das Benzoylcarbinol wurde nach den Angaben von Störmer[8]) hergestellt. ω-Bromacetophenon wurde in das Acetat überführt und dieses nach Fischer und Busch[9]) mittels Bariumcarbonat verseift. Es bildet aus Ligroin farblose, schillernde Blättchen vom Schmp. 86,5°; Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reduziert.

25 g Benzoylcarbinol wurden in 60 ccm Chloroform[10]) suspendiert und in diese Suspension Diazomethan eingeleitet. (Berechn. für 1 CH_2 7,7 g CH_2N_2.)

Im Laufe von 10 Tagen wurden insgesamt 32 g Diazomethan eingeleitet, wobei das Benzoylcarbinol sehr bald völlig in Lösung ging. Die anfangs träge Reaktion wird nach kurzer Zeit außerordentlich lebhaft, derart, daß durch den entweichenden Stickstoff stets ein Teil des Diazomethans weggeführt wird.

Das Fortschreiten der Reaktion kann an dem allmählichen Verschwinden der Reduktionsfähigkeit von Fehling'scher Lösung erkannt werden. — Es ist notwendig bis zum völligen Verschwinden des Reduktionsvermögens Diazomethan einzuleiten; anderenfalls erhält man nicht zu trennende Gemenge von Reaktionsprodukt und unverändertem Ausgangsmaterial.

---

[10]) Bei einer in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführten Methylierung des β-Hydrindons zeigte es sich, daß das Keton, wahrscheinlich unter Mitwirkung der bei der Diazomethanzersetzung entstehenden Amine, mit dem Tetrachlorkohlenstoff unter Bildung chlorhaltiger Produkte reagierte. Die hier angewandte Verdünnung mit Chloroform scheint danach nicht empfehlenswert.

Es erweist sich als zweckmäßig, bei der Aufarbeitung des Methylierungsproduktes dieses zuerst durch Destillation aus einem kurz angesetzten Kolben von den durch Zersetzung des Diazomethans stets nebenher entstehenden basischen Substanzen abzutrennen, und das Destillat erst dann fraktioniert zu destillieren, da sonst die Ausbeute an Methylierungsprodukten durch Verharzung stark herabgesetzt wird.

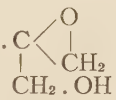
Bei der Hochvakuum-Destillation wurden 25 g hellgelbes Öl vom Siedep. $_{1,5}$ 64—144° erhalten, das keinerlei Reduktion von Fehling'scher Lösung mehr zeigte. Der Destillationsrückstand, 3,5 g, bildet ein zähes Harz.

Das Destillat wurde unter Verwendung einer Widmer-Spirale destilliert und ergab folgende Fraktionen:

Fraktion I. Siedep. $_{1-1,5}$ 100,5—103° 6 g.
Fraktion II. Siedep. $_{1-1,5}$ 106 —110° 2,6 g.
Fraktion III. Siedep. $_{1-1,5}$ 118 —120° 1,5 g.

Alle drei Fraktionen sind farblose, in Wasser unlösliche Öle, von benzoylcarbinol-ähnlichem Geruch, Fehling'sche Lösung wird nicht mehr reduziert.

Die Fraktion I gibt weder mit Semicarbazid, noch mit p-Nitrophenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin ein Keton-Derivat. Die Analyse ergibt, daß zwei CH_2-Gruppen aufgenommen wurden; ein Methyläther liegt auf Grund einer Methoxyl-Bestimmung nicht vor. Hiernach kommt für die Verbindung nur die Formulierung als as.-Benzyl-oxymethyl-äthylenoxyd:



in Frage.

0,2076 g Subst.; 0,5550 g CO_2; 0,1422 g H_2O.

Methoxyl-Bestimmung nach Vieböck:

0,04076 g Subst.; 0,4 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_{12}O_2$ Ber.: C: 73,2%; H: 7,3%; OCH_3: —%.
Gef.: C: 72,9%; H: 7,7%; OCH_3: 0,5%.

Die Molekular-Refraktion bestätigt die angenommene Formulierung:

$d^{15}/_4$ 1,1168; Mol.Gew. 164,1 t = 16°.
$n_\alpha^{20'} = 1{,}53226$; $n_D^{20'} = 1{,}53378$; $n_\beta^{20'} = 1{,}54689$.

	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber. für $C_6H_5 . CH_2 . C\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle CH_2 . OH$	45,75	0,95
Mol-Refrakt. gef.	45,80	1,09
E M	+ 0,05	+ 0,14
E Σ	+ 0,03	+ 8,5 %

Für das isomere Keton: $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . OH$ würden sich folgende beträchtliche Exaltationen errechnen:

	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber. für $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . OH$	46,31	0,95
Mol-Refrakt. gef.	45,80	1,09
E M	+ 0,51	+ 0,14
E Σ	+ 0,31	+ 8,5 %

Hydrolyse des Aethylenoxyds.

Um das as.-Benzyl-oxymethyl-äthylenoxyd in das entsprechende Glykol zu überführen, wurden 1,25 g der Verbindung 12 Stunden mit 10 ccm 10%iger Schwefelsäure geschüttelt, dann wurde die Säurekonzentration auf 20% erhöht und nochmals 20 Stunden geschüttelt. Die schwefelsaure Lösung samt dem aufschwimmenden Öl wurde mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht und vom Bariumsulfat abfiltriert. Der Niederschlag wurde, um das Glykol vollständig herauszulösen, 5 Mal mit heißem Alkohol ausgezogen. Die vereinigten Filtrate wurden eingeengt und der Rückstand bei 100° und 10 mm Druck vom Wasser befreit. Mit dem Wasser verflüchtigt sich nichts. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrte über Nacht fast vollständig. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol wurde die Substanz in Gestalt dünner Blättchen vom Schmp. 92,5° rein erhalten; Ausbeute 0,7 g.

0,03167 g Subst.; 0,07630 g CO_2; 0,02210 g H_2O.

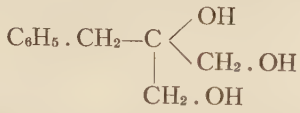
$C_{10}H_{14}O_3$ Ber.: C: 65,8%; H: 7,7%.
Gef.: C: 65,7%; H: 7,8%.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

0,0813 g Subst.; 29,2 g ccm CH_4 (16° 746 mm).

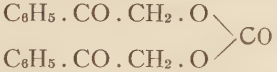
Ber.: 28,0% OH.
Gef.: 25,1% OH.

Die Substanz vom Schmelzp. 92,5° ist also das as.-Benzyl-oxymethyl-äthylenglykol von folgender Formel:



Die bei der Destillation des Methylierungsproduktes erhaltenen höhersiedenden Fraktionen II und III konnten nicht genau identifiziert werden. Beide sind zum mindesten noch nicht einheitlich, denn durch Hydrolyse mit 10%iger Schwefelsäure wurde aus beiden das oben beschriebene as.-Benzyl-oxymethyl-äthylenglykol erhalten, wenn auch in wesentlich geringerer Ausbeute. Weder mit Semicarbazid und mit Thiosemicarbazid, noch mit p-Nitrophenylhydrazin und mit 2 4-Dinitrophenylhydrazin konnten kristalline Ketonderivate erhalten werden.

Bei einem Versuch, das Benzoylcarbinol nach der unten näher beschriebenen Methode mit nascierendem Diazomethan zu behandeln, wurde lediglich der Kohlensäurester des Benzoylcarbinols



erhalten. Das Nitrosomethylurethan war also durch das Benzoylcarbinol unter dem katalytischen Einfluß des Kaliumcarbonats zersetzt worden.

Der Kohlensäureester des Benzoylcarbinols kristallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 198—200°.

Die Verbindung ist gegen Säuren recht stabil, Alkalien dagegen verseifen den Ester augenblicklich. Fehling'sche Lösung wird daher auch schon in der Kälte reduziert.

0,1577 g Subst.; 0,3958 g CO_2; 0,0662 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_5$ Ber.: C: 68,4%; H: 4,7%.
Gef.: C: 68,5%; H: 4,7%.

Einwirkung von Diazomethan auf Phenacetylcarbinol,

$C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_2 . OH$.

Das Phenacetylcarbinol wurde nach der von Darmon[11]) angegebenen Vorschrift aus 0,8 Mol Glykolsäurenitril und 3 Mol Benzylmagnesiumbromid dargestellt. Ausbeute 25%. Farblose Kristalle vom Schmp. 49°.

25 g Phenacetylcarbinol wurden in Chloroform suspendiert und in diese Mischung 10 g Diazomethan eingeleitet. Ber. für 1 CH_2: 7,0 g.)

Die Reaktion verläuft von Anfang an äußerst energisch. Nach beendeter Methylierung zeigt das Reaktionsprodukt keinerlei Reduktion von Fehling'scher Lösung mehr. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde das Reaktionsprodukt aus kurz angesetztem Kolben destilliert. Erhalten wurden 25 g eines fast farblosen Öles vom Sdp. $_{1,5}$ 100—116°.

Durch wiederholte Destillation mit Hilfe einer Widmer-Spirale wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I. Siedep. $_{1,5-2}$ 109—110,5° 7,5 g.
Fraktion II. Siedep. $_{1,5-2}$ 122—125° 3,8 g.

Wie die Analyse der ersten Fraktion zeigt, hat das Phenacetylcarbinol eine CH_2-Gruppe aufgenommen:

0,04020 g Subst.; 0,10758 g CO_2; 0,02562 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2$ Ber.: C: 73,2%; H: 7,3 %.
Gef.: C: 73,0%; H: 7,13%.

Molekular-Refraktion der I. Fraktion:

$d^{20}/_4 = 1{,}1190$ Mol.Gew. 164,1 $t = 20°$
$n_\alpha^{20'} = 1{,}53338$; $n_D^{20'} = 1{,}53798$; $n_\beta^{20'} = 1{,}54827$.

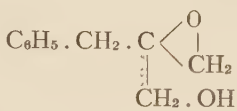
	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber. für $C_6H_5 . CH_2 . C(O)(CH_2) . CH_2 . OH$	45,456	45,746	0,954
Mol. Refrakt. gef.	45,537	45,865	1,058
E M	+ 0,081	+ 0,119	+ 0,104
E Σ	+ 0,05	+ 0,07	+ 6 %

Hydrolyse der Fraktion I.

2,0 g des Oxyds wurden 10 Stunden mit 15 ccm 10%iger Schwefelsäure geschüttelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit

Barytwasser eben alkalisch gemacht. Es wurde vom Bariumsulfat abfiltriert und der Niederschlag mehrfach mit heißem Alkohol ausgekocht, um das festgehaltene Glykol heraus zu lösen. Die beiden Filtrate wurden eingeengt und das zurückbleibende gelbe Öl bei 100° und 10 mm Druck vom Lösungsmittel befreit. Hiernach erstarrte der Rückstand nach kurzem Stehen fast vollständig. Nach zweimaligem Umkristallisieren, einmal aus Trichloräthylen, einmal aus Benzol, wurden 0,9 g rein weiße Substanz vom Schmp. 92° gehalten. Durch Mischschmelzpunkt mit dem aus Benzoylcarbinol erhaltenen 3wertigen Alkohol vom Schmp. 92° erwiesen sich beide Substanzen als identisch.

Die Methylierung des Phenacetylcarbinols liefert also als Hauptprodukt das as.-Benzyl-oxymethyl-äthylenoxyd:



das schon beim Benzoylcarbinol erhalten wurde.

Die bei der Destillation des Methylierungsproduktes erhaltene höher siedende Fraktion II vom Sdp.$_2$ 122—125° erwies sich als nicht einheitlich.

Die Analysenwerte stimmen auf eine mit dem Aethylenoxyd isomere Verbindung. Ein Methyläther liegt auf Grund der Methoxylbestimmung nicht vor.

0,03940 g Subst.; 0,10597 g CO_2; 0,02648 g H_2O;
0,05093 g Subst.; 0,3 ccm n/10 $Na_2S_2O_3$.

$C_{10}H_{12}O_2$ Ber.: C: 73,2%; H: 7,3%; OCH_3: ——
Gef.: C: 73,3%; H: 7,5%; OCH_3: 0,3%.

Auch bei Anwendung der verschiedensten Ketonreagentien ließ sich kein kristallines Ketonderivat erhalten. Dagegen gibt die Substanz nach der Hydrolyse mit 10%iger Schwefelsäure das schon oben beschriebene Glykol vom Schmp. 92,5°, wenn auch in nur geringer Ausbeute.

Auch die für die Molekular-Refraktion erhaltenen Werte sind weder mit der Formulierung als as.-Benzyl-oxymethyl-äthylenoxyd, noch mit der eines Ketonalkohols z. B. $C_6H_5CH_2COCH_2CH_2OH$ in Einklang zu bringen.

$d^{20}/_4 = 1{,}1092$ Mol.Gew. 164,1 $t = 20°$
$n_\alpha^{20'} = 1{,}53156$; $n_D^{20'} = 1{,}53611$; $n_\beta^{20'} = 1{,}54609$.

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber. für $C_6H_5CH_2 . CO . CH_2 . OH$	46,01	46,31	0,99
Mol. Refrakt. gef.	45,81	46,14	1,04
E M	— 0,20	— 0,17	+ 0,05
E Σ	— 0,12	— 0,11	+ 3 %

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber. für $C_6H_5 . CH_2 . C(O)(CH_2)(CH_2 . OH)$	45,46	45,74	0,95
Mol. Refrakt. gef.	45,81	46,14	1,04
E M	+ 0,35	+ 0,40	+ 0,09
E Σ	+ 0,21	+ 0,24	+ 5,5 %

Einwirkung von Diazomethan auf Benzoylcarbinolmethyläther, $C_6H_5 . CO . CH_2 . OCH_3$.

Der Benzoylcarbinolmethyläther wurde nach den Angaben von Sommelet[12]) aus Methoxyacetonitril und Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Er bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom $Sdp._{13}$ 117—119°. Fehling'sche Lösung wird durch die Verbindung erst in der Wärme reduziert.

In 20 g Benzoylcarbinolmethyläther wurden im Laufe von 12 Tagen 15 g Diazomethan eingeleitet. (Berechn. für 1 CH_2 5,6 g.) Auch hier beobachtet man ein anfängliches Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Fortschreiten der Reaktion läßt sich an dem allmählichen Verschwinden des Reduktionsvermögens von Fehling'scher Lösung erkennen.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I. $Siedep._{13}$ 110—117° 1,5 g farbloses Öl.
Fraktion II. $Siedep._{13}$ 117—125° 15,2 g farbloses Öl.
Fraktion III. $Siedep._{13}$ 125—132° 2,1 g fast farbloses Öl.

Bei nochmaliger Destillation der Fraktion II wurden nach einem kleinen Vorlauf (1,7 g) 10,0 g eines farblosen Öles vom $Sdp._{11}$ 113—115° erhalten.

Die Substanz ist ein in Wasser unlösliches Öl von angenehmem Geruch. Fehling'sche Lösung wird auch in der Wärme nicht mehr reduziert.

Weder mit p-Nitrophenylhydrazin noch mit Hydroxylamin läßt sich von dieser Verbindung ein Ketonderivat erhalten.

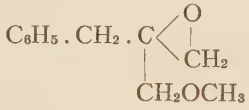
0,1621; 0,1556 g Subst.; 0,4386; 0,4214 g CO_2, 0,1112; 0,1046 g H_2O.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0,1448; 0,1666 g Subst.; 0,1941; 0,2205 g AgI.

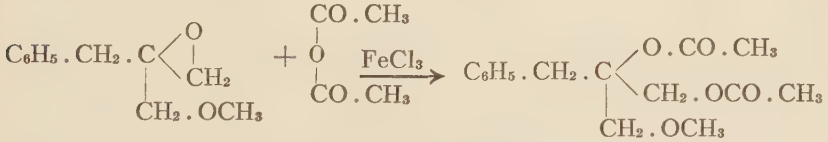
$C_{11}H_{14}O_2$ Ber.: C: 74,2%; H: 7,8%; OCH_3: 17,4%.
Gef.: C: 73,8, 73,9; H: 7,7, 7,5; OCH_3: 17,2, 17,5%.

Der Benzoylcarbinolmethyläther hat also zwei CH_2-Gruppen aufgenommen. Die Analysenresultate und die Eigenschaften des Reaktionsproduktes sind nur mit seiner Formulierung als as.-Benzyl-methoxymethyl-äthylenoxyd



in Einklang zu bringen.

Durch die Überführung dieses Aethylenoxyds in die entsprechende Diacetylverbindung mittels Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid nach F. Arndt[13]) wurde die angegebene Konstitution bestätigt:



4,1 g as.-Benzyl-methoxymethyl-äthylenoxyd wurden unter guter Kühlung mit einer Auflösung von 0,2 g wasserfreiem Eisenchlorid in 16 g Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 5stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Aether aufgenommen und zur Entfernung des Eisenchlorids 3 mal mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat abgedampft und der Rückstand destilliert. Erhalten wurden 5,1 g vom Sdp.$_{2,5}$ 120—135°. Bei nochmaliger Destillation ging die Substanz als farbloses Öl vom Sdp.$_{2,5}$ 132—135° über, Ausbeute 3,0 g.

0,1481 g Subst.; 0,3525 g CO_2; 0,0946 g H_2O.
0,1500 g Subst.; 0,1215 g AgI.

$C_{15}H_{20}O_5$ Ber.: C: 64,3%; H: 7,1 % OCH_3: 11,1%.
Gef.: C: 64,9%; H: 7,15% OCH_3: 10,7%.

Die Bestimmung der Verseifungszahl bestätigt das Vorliegen einer Diacetylverbindung:

0,3202 g Subst. verbrauchen 4,65 ccm n/halbe KOH.

Verseifungszahl:

Ber.: 400; Gef.: 407.

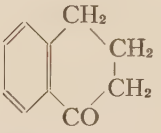
Bestimmung der Molekular-Refraktion des as.-Benzyl-methoxymethyl-äthylenoxyds.

$d^{20}/_4 = 1{,}0616$ Mol.Gew. 178,1 $t = 20.$

$n_\alpha^{20'} = 1{,}51558$; $n_D^{20'} = 1{,}51971$; $n_\beta^{20'} = 1{,}53028.$

	M_α	M_D	$M_{\beta-\alpha}$
ber. für $C_6H_5 . CH_2 . C(O)(CH_2)(CH_2 . OCH_3)$	50,17	50,48	1,03
Mol. Refrakt. gef.	50,64	50,98	1,21
E M	+ 0,47	+ 0,50	0,18
E Σ	+ 0,26	+ 0,28	+ 10 %

Einwirkung von Diazomethan auf α-Tetralon.



Das α-Tetralon wurde nach den Angaben von F. Buß [14]) durch Oxydation von Tetralin mit Chromsäure erhalten. Nach zweimaliger Destillation hatte es den Siedep. $_{11-12}$ 127,5—129°. Bei Gegenwart von Alkalien zeigte es aber noch eine ganz geringe Blaugrünfärbung, was auf Spuren von β-Tetralon zurückzuführen ist [15]).

In eine Mischung von 70 g α-Tetralon, 75 ccm absolutem Alkohol und 10 g geglühtem Kaliumcarbonat läßt man 63 g Nitrosomethylurethan (1 Mol) eintropfen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis gekühlt und dauernd stark gerührt. Der sich entwickelnde Stickstoff wurde in einem Gasometer aufgefangen. Nach 2 Tagen war die Reaktion beendet; es waren 97% der geforderten Stickstoffmenge entwickelt. Das fast zerflossene Kaliumcarbonat wurde durch frisches ersetzt und noch 5 g Natriumbicarbonat zugesetzt,

um mit Sicherheit alkalische Reaktion der Lösung zu verhindern. Hierauf wurden in ganz gleicher Weise noch einmal 63 g Nitrosomethylurethan und 50 ccm Alkohol hinzugefügt. (Entwickelte Stickstoffmenge: 95% der Theorie.) Ein drittes Mol Nitrosomethylurethan reagierte nicht mehr zu Ende und lieferte nur 75% der geforderten Stickstoffmenge.

Nach dem Abtrennen des Kaliumcarbonats wurde ein kleiner Überschuß von Diazomethan durch Zugabe von Ameisensäure zerstört. Dann wurden der Alkohol und der während der Reaktion entstandene Kohlensäureester abdestilliert. Das zurückbleibende gelbbraune Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Erhalten wurden 70 g eines fast farblosen Öles vom Sdp. $_{1,5}$ 80—130°.

Das Destillat enthält Ketone und Aethylenoxyde nebeneinander. Zur Trennung derselben wurde es zwei Tage mit 1%iger Schwefelsäure und noch weitere zwei Tage mit 2%iger Schwefelsäure geschüttelt, um die Aethylenoxyde in die entsprechenden Glykole zu überführen. Hiernach wurde mit Barytwasser eben alkalisch gemacht und vom Bariumsulfat abfiltriert. Der Niederschlag wurde mehrfach mit heißem Alkohol ausgezogen. Dann wurden die vereinigten Filtrate erschöpfend mit Wasserdampf destilliert, um die Ketone vollständig überzutreiben. Das Destillat (8 Liter) wurde ausgeäthert, die Aetherlösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann destilliert. Erhalten wurden 28 g farbloses, nicht einheitliches Öl, vom Sdp.$_{13}$ 110—165° und starkem Geruch nach α-Tetralon.

Das gesamte Destillat wurde in das Semicarbazon überführt. Erhalten wurden 33 g. Schmelzpunkt des rohen Semicarbazons 213°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden feine Nadeln vom Schmp. 219° (Zers.) erhalten, die sich als identisch mit α-Tetralon-Semicarbazon erwiesen.

25 g des Semicarbazon-Gemisches wurden mit 20%iger Oxalsäure zersetzt und die freiwerdenden Ketone mit Wasserdampf abgeblasen. Die Ketone wurden in Aether aufgenommen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation mit Hilfe einer Widmer-Kolonne wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion I.	Siedep.$_{13}$ 118—132°	11,0 g	reines α-Tetralon.
Fraktion II.	Siedep.$_{13}$ 132—142°	1,7 g	farbloses Öl.
Fraktion III.	Siedep.$_{13}$ 142—148°	1,3 g	ziemlich viskoses Öl.

Fraktion III gab ein Semicarbazon (0,9 g). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol, feine schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 195—197°.

Die Identifizierung dieser Substanz gelang bisher nicht, da die vorhandene Menge hierzu nicht ausreichte.

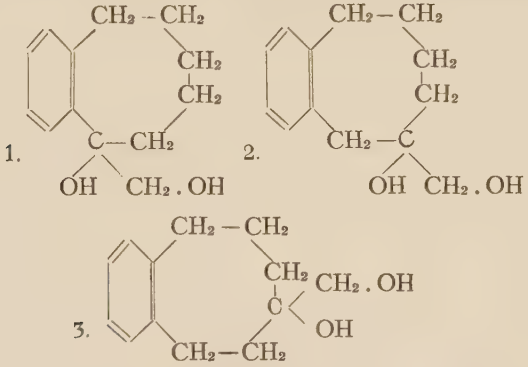
Der weitaus größte Anteil der Ketone war also unverändertes α-Tetralon.

Die nach der Wasserdampfdestillation der Ketone verbleibende Lösung enthält die aus den Aethylenoxyden hervorgegangenen Glykole. Das Wasser wurde vollständig abdestilliert und der Rückstand bei 150° und 13 mm Druck scharf getrocknet. Es hinterblieben 27 g gelbbraunes, zähes Öl, das auch nach langem Stehen nicht kristallin erstarrte.

0,03788; 0,04430 g Subst.; 0,10304, 0,12330 g CO_2.
0,02838; 0,03328 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_2$ Ber.: C: 75,7%; H: 8,7%.
Gef.: C: 75,9, 75,8%; H: 8,4, 8,6%.

Da α-Tetralon hat hiernach drei CH_2-Gruppen aufgenommen. Für das Glykol kommen dann folgende drei Formeln in Frage:



von denen, wie schon im theoretischen Teil auseinandergesetzt, Formel 1 wenig Wahrscheinlichkeit besitzt. — Das fehlende Kristallisationsvermögen macht es wahrscheinlich, daß ein Gemisch verschiedener Glykole vorliegt. Auch mit Benzoylchlorid und mit p-Nitrobenzoylchlorid ließen sich keine kristallisierenden Derivate erhalten.

Dehydratation des Glykols zum Aldehyd.

Da von dem Glykolgemisch keine kristallisierenden Derivate zu erhalten waren, wurde versucht, hieraus durch Wasserabspaltung mit heißer 10%iger Schwefelsäure den entsprechenden Aldehyd bzw. ein Aldehyd-Gemisch zu erhalten.

10 g Glykol wurden mit 60 ccm 10%iger Schwefelsäure im Ölbad erhitzt. Der hierbei entstehende Aldehyd destillierte mit dem Wasser über. Durch stetes Zutropfen von Wasser wurde da-

für Sorge getragen, daß die Säurekonzentration 10% nicht überstieg. Das Destillat wurde ausgeäthert und die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Die Vakuumdestillation des Aetherrückstandes lieferte 4,7 g farbloses Öl vom $Sdp._{13}$ 140—144°.

Die Substanz zeigt stark positive Reaktion mit fuchsin-schwefliger Säure. Der Geruch ist schwach und nicht charakteristisch.

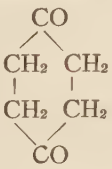
0,02998 g Subst.; 0,09126 g CO_2; 0,02400 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O$ Ber.: C: 83,0%; H: 8,5%.
Gef.: C: 83,0%; H: 8,9%.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Aldehyds.

0,4 g des Aldehyds wurden mit 0,38 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin[16]) in 20 ccm Alkohol am Rückfluß erhitzt. Nach $^1/_2$ Stunde wurden 0,5 ccm konz. Salzsäure zugegeben und nach kurzem Stehen von der erhaltenen Kristallmasse abfiltriert. Der Niederschlag kristallisiert nur schlecht und konnte durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden.

Einwirkung von Diazomethan auf p-Diketohexamethylen,



Das p-Diketohexamethylen wurde nach den Angaben von H. Meerwein[17]) aus Succinylobernsteinsäureester durch einstündiges Erhitzen mit Wasser auf 220—230° dargestellt. Nach zweimaliger Vakuumdestillation siedete das Diketon bei 124—126° unter 12—13 mm Druck. Es erstarrt zu farblosen Kristallen vom Schmp. 77—78°. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte reduziert.

20 g Diketohexamethylen werden in 200 ccm abs. Alkohol gelöst und mit 6 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. In diese Mischung läßt man unter Kühlung und stetem Rühren 23,6 g Nitrosomethylurethan eintropfen (1 Mol). Nach wenigen Minuten setzt eine regelmäßige Stickstoffentwicklung ein. Da ein Nachlassen der Stickstoffentwicklung nicht zu erkennen war, wurden in ganz gleicher Weise noch 56,5 g Nitrosomethylurethan (2,4 Mol) hinzugefügt. Nach beendeter Reaktion waren insgesamt 92% der berechneten Stickstoffmenge entwickelt worden.

Nach dem Abtrennen des Kaliumcarbonats wurden der Alkohol und der Kohlensäureester abdestilliert. Das zurückbleibende braune, viskose Öl wurde im Hochvakuum destilliert. Erhalten wurden 14 g eines fast farblosen Öles vom Sdp_2 110—135°.

Trotz der Anwendung von Hochvakuum hinterblieb ein sehr beträchtlicher Destillationsrückstand (13 g), der sich als stickstoffhaltig erwies.

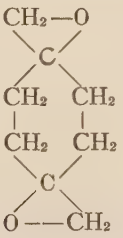
Aus dem Destillat scheidet sich beim Abkühlen eine kristalline Substanz ab, die abgesogen wurde und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Erhalten wurden 2,0 g farblose Nadeln vom Schmp. 107,5°.

0,1285 g Subst.; 0,3224 g CO_2; 0,1006 g H_2O.

$C_8H_{12}O_2$ Ber.: C: 68,6%; H: 8,6%.
Gef.: C: 68,4%; H: 8,8%.

Die Verbindung zeigt keine Reduktion von Fehling'scher Lösung. Mit Semicarbazid und auch mit p-Nitrophenylhydrazin läßt sich kein Ketonderivat erhalten. Fügt man zu der klaren Schmelze der Substanz eine Spur wasserfreies Zinkchlorid, so setzt sofort unter Braunfärbung der Masse eine heftige Reaktion ein. Die Schmelze gibt jetzt mit fuchsinschwefliger Säure eine stark positive Aldehyd-Reaktion.

Diese Reaktionen und die Analysenresultate kennzeichnen die Verbindung als das Diäthylenoxyd von folgender Formel:



Das in Wasser unlösliche Diäthylenoxyd wird schon durch ganz verdünnte Säuren zu dem entsprechenden Diglykol hydrolysiert.

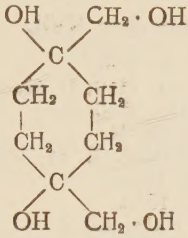
0,8 g des Aethylenoxyds vom Schmp. 107,5° wurden mit 10 ccm 0,5%iger Schwefelsäure versetzt, wobei die Substanz nach wenigen Minuten vollständig in Lösung ging. Nach einigen Stunden wurde die Lösung mit Barytwasser neutralisiert und vom Bariumsulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeengt und der kristallinisch erstarrende Rückstand nach dem Trocknen im Vakuum zweimal aus Dioxan umkristallisiert.

Erhalten wurden 0,6 g farblose, feine Nadeln vom Schmp. 188 bis 191°.

0,03405 g Subst.; 0,06780 g CO_2; 0,02730 g H_2O.

$C_8H_{16}O_4$ Ber.: C: 54,5%; H: 9,1%.
Gef.: C: 54,3%; H: 9,0%.

Die Verbindung vom Schmp. 188—191° stellt das in Wasser leicht lösliche Diglykol von folgender Formel:



dar.

Das durch Ausfrieren von dem Diäthylenoxyd befreite Destillat ließ sich durch fraktionierte Destillation nicht in einheitliche Substanzen zerlegen. Die in dem Destillat vorliegenden Aethylenoxyde wurden daher durch Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in die entsprechenden Glykole überführt und die Ketone durch mehrfaches Ausäthern der schwefelsauren Lösung entfernt. Die verbleibende Lösung der Glykole wurde mit Barytwasser neutralisiert und vom Bariumsulfat abfiltriert. Das Filtrat hinterließ nach dem Abdestillieren des Wassers ein zähes, gelbes Öl, das auch nach langem Stehen nicht kristallin erstarrte. Animpfen mit dem kristallisierten Diglykol vom Schmp. 188—191° blieb erfolglos; auch mit p-Nitrobenzoylchlorid wurde kein einheitliches Derivat erhalten.

Das Glykol-Gemisch wurde daher zur Überführung in Ketone nach der Methode von R. Criegee[18]) mit Bleitetraacetat in Benzollösung oxydiert.

Bei der Aufarbeitung konnte jedoch nur p-Diketohexamethylen mit Sicherheit nachgewiesen werden, ein Befund, der nicht für das Vorhandensein ringhomologer Ketone bzw. ringhomologer Aethylenoxyde spricht.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Meerwein, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, bin ich für seine Unterstützung und sein stets bewiesenes Wohlwollen zu großem Dank verpflichtet.

Literaturverzeichnis.

Theoretischer Teil.

1) F. Schlotterbeck. B. **40.** 479.
2) F. Arndt. B. **61.** 1107; B. **61.** 1118; B. **62.** 44.
3) F. Schlotterbeck. B. **42.** 2560.
4) F. Arndt. B. **61.** 1120; B. **62.** 44.
5) H. Meerwein u. Mitarbeiter. B. **61.** 1840; B. **62.** 999; A. **484.** 1; P. Pöhls, Diss. Marburg. 1932.
6) P. Pöhls, Diss. Marburg 1932.
7) Ruzicka. und Buijs. Helv. **15,** 8.
8) Biltz und Paetzold. A. **433.** 81.
9) F. Arndt, Eistert, Ender. B. **62.** 48; M. **59.** 206.
10) H. Meerwein u. G. Hinz. A. **484.** 21.
11) Vgl. Anm. 1 d. Arb.
12) G. Heller. B. **52.** 742.
13) F. Arndt, Eistert u. Ender. B. **62.** 84; M. **59.** 206.
14) P. Pöhls. Diss. Marburg 1932.
15) F. Arndt. B. **61.** 1122.
16) F. Arndt. B. **61.** 1118. B. **62.** 44.
17) Mosettig u. Burger. Journ. Am. Chem. Soc. **52.** 3456.
18) H. Meerwein u. W. Burneleit. DRP. 509379 v. 26. VI. 33.
19) Vgl. DRP. 95644; DRP. 175415; DRP. 224388.
20) Mosettig und Burger. Journ. Am. Chem. Soc. **53.** 2296.

Experimenteller Teil.

1) H. Meerwein u. W. Burneleit. B. **61.** 1840.
2) J. H. Walton. Ztschr. f. phys. Chemie. **47.** 188.
3) W. Fränkel. Ztschr. f. phys. Chemie. **60.** 206.
4) P. Pöhls. Diss. Marburg 1932.
5) Maruyama. Scientific Papers, Japan. Nr. **402,** S. 53 (1933).
6) K. Krassuski. C. r. Acad. Sciences **146,** 236—239.
7) Maruyama, a. a. O.
8) Störmer. B. **39.** S. 2294.
9) Fischer u. Busch. B. **24.** 2680.
11) Darmon. C. r. hebd. Seances Acad. Sci. **197.** 1328.
12) Sommelet. Bl. [4] **1** S. 389.
13) F. Arndt. B. **62.** 53; B. **61.** 1122.
14) F. Buss. Diss. Berlin 1931. Tierärztl. Hochschule.
15) Mosettig u. Burger. Journ. Am. Chem. Soc. **53.** 2296.
16) Nach Ch. Allen. Journ. Am. Chem. Soc. **52.** 2955.
17) H. Meerwein. A. **398.** 248.
18) R. Criegee. B. **64.** S. 260.

Lebenslauf.

Ich, Otto Pauli, wurde am 12. Juli 1909 in Düsseldorf als Sohn des 1923 verstorbenen Kaufmanns Reinhold Pauli geboren. Ich bin evangelisch, arischer Abstammung und deutscher Staatsangehöriger.

Von Ostern 1919 bis Ostern 1925 besuchte ich die Goethe-Realschule in Düsseldorf; von Ostern 1925 bis Ostern 1928 das Realgymnasium an der Rethelstraße, das ich mit dem Reifezeugnis verließ.

Ich widmete mich dem Studium der Chemie an der Universität Marburg, wo ich am 5. Juni 1930 das erste Verbands-Examen bestand. — Im Winter-Semester 1930/31 war ich an der Universität Wien eingeschrieben.

Seit dem Sommer-Semester 1931 besuchte ich die Universität Marburg, wo ich am 5. Februar 1932 das 2. Verbands-Examen bestand. Von dieser Zeit an bis Ende Juli 1934 war ich mit der Abfassung der vorliegenden Arbeit geschäftigt.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 14. November 1934. Seit dieser Zeit bin ich als Chemiker bei der Firma Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig tätig.

Meine akademischen Lehrer waren: von Auwers, Baars, Criegee, Feigl, Gessner, Grüneisen, Koller, Krollpfeiffer, Kutscher, Meerwein, Neumann, Schmid, Späth, Strecker, Thiel, Weigel, Wessely, Wittig.